

## REACTIVITE D'ORGANOMETALLIQUES VIS A VIS DES ENYNES CONJUGUES $\alpha$ , $\alpha'$ -BIFONCTIONNELS

### III \*. ENYNES A GROUPEMENT ALCOOL EN $\alpha$ DE LA TRIPLE LIAISON: SYNTHESE D'ALLENES ET DE DIENES MONO- OU BIFONCTIONNELS

DANIELLE MESNARD, JEAN-PAUL CHARPENTIER, et LÉONE MIGINIAC \*

*Laboratoire de Synthèse Organique, Groupe de Recherches de Chimie Organique,  
Université de Poitiers, 86022 Poitiers (France)*

(Reçu le 24 novembre 1980)

#### Summary

Organolithium, organomagnesium and organozinc compounds react with  $\alpha, \alpha'$ -difunctional enynes:  $\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CHCH}_2\text{Y}$  ( $\text{Y} = \text{OH}, \text{OCH}_3, \text{N}(\text{CH}_3)_2$ ). This reaction produces one or two derivatives, according to the nature of the metallic group: mono- or di-functional allenes, mono- or di-functional dienes.

#### Résumé

Les organolithiens, magnésiens et zinciques allyliques agissent aisément sur les énynes conjugués  $\alpha, \alpha'$ -bifonctionnels:  $\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CHCH}_2\text{Y}$  ( $\text{Y} = \text{OH}, \text{OCH}_3, \text{N}(\text{CH}_3)_2$ ). Selon la nature du groupe métallique, la réaction conduit à un ou deux types structuraux, permettant selon le cas envisagé d'atteindre des allènes mono- ou bifonctionnels ou des diènes, conjugués ou non conjugués, mono- ou bifonctionnels.

#### Introduction

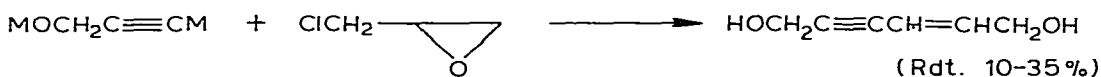
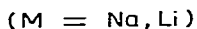
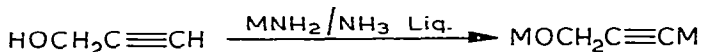
Dans les deux mémoires précédents [1,2], nous avons montré que l'action de lithiens et de magnésiens sur les énynes conjugués  $\alpha, \alpha'$ -bifonctionnels conduisait de manière univoque à des allènes  $\alpha, \beta'$ -bifonctionnels lorsque ces énynes conjugués comportent un groupe amine tertiaire en  $\alpha$  de la triple liaison, et à des allènes  $\beta$ -fonctionnels lorsqu'ils possèdent un groupe alkoxy en  $\alpha$  de la triple liaison.

\* Pour partie II voir réf. 2.

Dans ce travail, nous nous sommes proposés d'examiner, dans des conditions comparables à celles utilisées dans les précédentes études [1,2], le comportement des mêmes organométalliques vis à vis d'énynes conjugués  $\alpha, \alpha'$ -bifonctionnels à groupement alcool primaire en  $\alpha$  de la triple liaison:  $\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CHCH}_2\text{Y}$  (III).

### Préparation des énynes conjugués

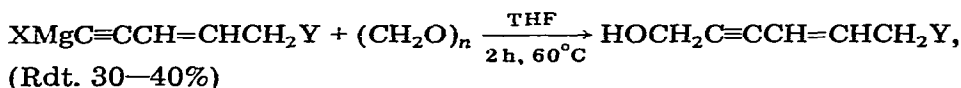
L'ényne conjugué possédant deux fonctions alcool est préparé selon réf. 3:



Signalons que cette méthode conduit uniquement à la structure *E* lorsque le réactif utilisé est l'amidure de sodium et à un mélange d'isomères *Z/E* = 50/50 lorsqu'on emploie l'amidure de lithium [3].

La transformation d'une seule fonction alcool (en  $\alpha$  de la double liaison) en éther-oxyde ou en amine étant très difficile à réaliser, nous avons utilisé pour la préparation des autres énynes, la méthode faisant appel aux énynes conjugués  $\alpha$ -fonctionnels:

$\text{HC}\equiv\text{CCH}=\text{CHCH}_2\text{Y}$  ( $\text{Y} = \text{OH}$  [4a,5],  $\text{Y} = \text{OCH}_3$  [4b],  $\text{Y} = \text{N}(\text{CH}_3)_2$  [5-7]); à cet effet, nous avons traité les dérivés magnésiens des énynes conjugués à fonction éther-oxyde et à fonction amine par le polyoxyméthylène au sein du THF selon réf. 4c:



En pratique, les énynes ainsi obtenus correspondent à la structure *E* uniquement [4a,5].

### Action des organométalliques. Résultats

Cette étude a été réalisée dans des conditions expérimentales tout à fait analogues à celles employées dans les mémoires précédents [1,2]. Les premiers essais, effectués avec  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{MgBr}, \text{ZnBr}$ ), nous ont conduit à des résultats plus variés que ceux observés antérieurement [1,2]: d'une part, les lithiens et les magnésiens paraissent avoir ici un comportement différent entre eux et d'autre part, les zinciques donnaient lieu dans ce cas à une réaction; ces résultats se sont confirmés par la suite et ont permis de faire les observations suivantes.

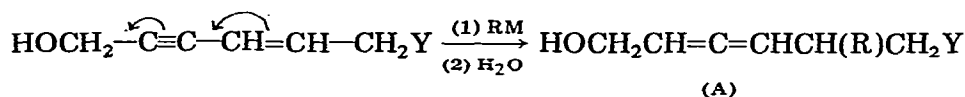
TABLEAU 1  
ACTION DES LITHIENS SUR LES ÉNYNES CONJUGUÉS III

RM	Conditions expérimentales	Y = OH			Y = OCH <sub>3</sub>			Y = N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		
		A (%)	B (%)	III (%)	A (%)	B (%)	III (%)	A (%)	B (%)	III (%)
CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> Li	THF, 4 h, 0°C	10 <sup>a</sup>	0	30	50	5	10	—	—	—
	THF, 4 h, 20°C	—	—	—	59	16	0	30	10	0
	THF, 15 h, 20°C	5 <sup>a</sup>	18	0	40	25	0	—	—	—
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Li	Pentane, 24 h, 20°C	—	—	—	25	10	0	—	—	—
	Éther, 4 h, 0°C	—	—	—	5	0	20	—	—	—
CH <sub>3</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> Li	THF, 15 h, 20°C	—	—	—	65	0	0	55	0	0

<sup>a</sup> Produit se décomposant à la distillation; résidus abondants. A = HOCH<sub>2</sub>CH=C=CHCH(R)CH<sub>2</sub>Y;  
B = RCH<sub>2</sub>CH=C=CHCH(R)CH<sub>2</sub>Y.

(1) Cas des lithiens saturés et allyliques (Tableau 1)

(a) Le principal produit obtenu est, dans tous les cas, l'allène  $\alpha,\beta'$ -bifonctionnel (A) résultant de l'addition 1,4 au système conjugué [7-11], comme dans le cas des énynes conjugués  $\alpha, \alpha'$ -bifonctionnels à fonction amine [1]:



Cependant, au fur et à mesure que l'on prolonge le temps de contact à 20°C des réactifs, on constate la formation, de plus en plus importante, d'une certaine quantité de l'allène  $\beta$ -fonctionnel (B) [2] correspondant à l'addition 1,4 et à la substitution par un groupement R du groupement alcool situé en  $\alpha$  de la triple liaison: RCH<sub>2</sub>CH=C=CHCH(R)CH<sub>2</sub>Y (B).

La formation du composé B reste cependant minoritaire, dans les conditions expérimentales usuelles, ce qui est vraisemblablement attribuable au fait qu'un groupe OLi est un moins bon groupe partant qu'un groupe -OCH<sub>3</sub>.

(b) Nous avons constaté lors de l'action de l'allyllithium sur l'ényne III (Y = OH) que les résultats sont sensiblement les mêmes, que l'on parte de l'ényne E pur ou du mélange Z-E.

(c) Avec le crotyllithium, le produit de la réaction correspond à la seule structure: HOCH<sub>2</sub>CH=C=CHCHCH<sub>2</sub>Y ; compte tenu de la structure principale-



ment primaire de cet organometallique [12], la réaction a lieu, là encore, avec transposition allylique totale.

(2) Cas des magnésiens allyliques (Tableau 2)

(a) Nous observons généralement deux types de réaction, le deuxième type d'attaque étant toujours majoritaire.

L'addition 1,4 sur le système conjugué suivie de la substitution du groupe OH en  $\alpha$  de la triple liaison (OMgX étant vraisemblablement meilleur groupe partant

TABLEAU 2  
ACTION DES MAGNÉSIENS ALLYLIQUES SUR LES ÉNYNES CONJUGUÉS III<sup>a</sup>

RM	Conditions expérimentales	Y = OH			Y = OCH <sub>3</sub>			Y = N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>				
		B (%)	C (%)	III (%)	B (%)	C (%)	D (%)	III (%)	B (%)	C (%)	D (%)	III (%)
CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> MgBr	Éther, 6 h, 20°C	—	—	—	9	0	23	15	—	—	—	—
	Éther, 24 h, 20°C	10	0	30	0	12	0	30	0	5	37	0
CH <sub>3</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> MgBr	Éther, 6 h, 20°C	—	—	—	0	0	20	30	—	—	—	—
	Éther, 24 h, 20°C	10	0	35	0	15	0	40	0	5	45	0

<sup>a</sup> B = RCH<sub>2</sub>CH=C=CHCH(R)CH<sub>2</sub>Y; C = HOCH<sub>2</sub>C(R)=CHCH=CHCH<sub>2</sub>Y; D = HOCH<sub>2</sub>C(R)=CHCH(R)CH=CH<sub>2</sub>.

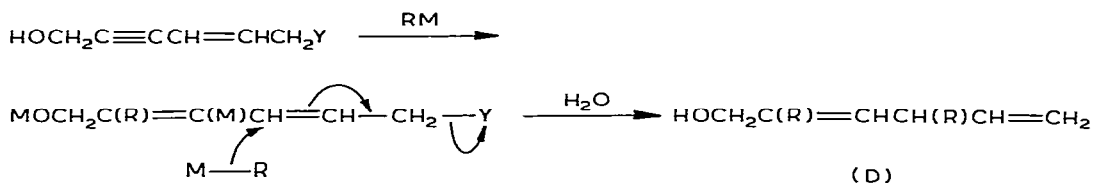
TABLEAU 3  
ACTION DES ZINCIQUES ALLYLIQUES SUR LES ÉNYNES CONJUGUÉS III<sup>a</sup>

RM	Conditions expérimentales	Y = OH			Y = OCH <sub>3</sub>			Y = N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>				
		C (%)	D (%)	III (%)	C (%)	D (%)	E (%)	III (%)	C (%)	D (%)	E (%)	
CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> ZnBr	THF, 24 h, 60°C	0	20	0	0	0	20	15	0	45	0	5
	THF, 24 h, 60°C	0	30	0	0	0	30	20	0	35	0	0

<sup>a</sup> C = HOCH<sub>2</sub>C(R)=CHCH=CHCH<sub>2</sub>Y; D = HOCH<sub>2</sub>C(R)=CHCH(R)CH=CH<sub>2</sub>; E = HOCH<sub>2</sub>CH=C(R)CH=CHCH<sub>2</sub>Y.

que OLi), ce qui conduit aux composés B:  $RCH_2CH=C=CHCH(R)CH_2Y$  et l'addition sur la triple liaison, le groupement R se fixant toujours sur l'atome de carbone le plus proche du groupe fonctionnel, ce qui conduit aux composés C:  $HOCH_2C(R)=CHCH=CHCH_2Y$ . Une telle addition a déjà été observée entre les magnésiens allyliques et de simples alcools  $\alpha$ -acétyléniques [12–14] ou des énynes conjugués monofonctionnels du type  $R'CH=CHC\equiv CCH_2OH$  [11], cette réaction procédant généralement par un processus de *trans*-addition.

Mais si le groupe Y situé en  $\alpha$  de la triple liaison est un bon ou un assez bon groupe partant ( $Y = OCH_3, OH$ ) on n'observe pas la formation de produits C, mais celle de diènes-1,4  $\alpha$ -fonctionnels (D) provenant d'une substitution  $S_N2'$  sur l'intermédiaire correspondant à C:



(b) Nous avons observé lors de l'action du bromure d'allylmagnésium sur l'ényne III ( $Y = OH$ ) que les résultats sont sensiblement les mêmes, que l'on parte de l'ényne *E* pur ou du mélange *Z-E*.

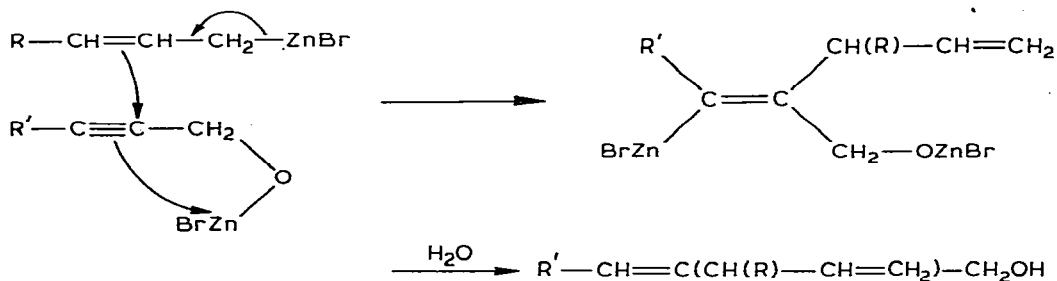
(c) En série crotylique, la réaction d'addition conduit dans tous les cas à une seule structure pour chaque composé B, C ou D, avec transposition allylique totale au niveau de l'organométallique.

### (3) Cas des zinciques allyliques (Tableau 3)

(a) Alors qu'aucune réaction n'a été observée entre les zinciques allyliques et les autres énynes conjugués  $\alpha, \alpha'$ -bifonctionnels étudiés [1,2], nous observons ici une réaction d'addition lorsqu'on opère à reflux du THF; elle concerne uniquement la triple liaison et elle a lieu dans les deux sens possibles, ce qui permet d'obtenir les composés C et E; le produit E étant généralement minoritaire:  $HOCH_2C(R)=CHCH=CHCH_2Y$  (C), et  $HOCH_2CH=C(R)CH=CHCH_2Y$  (E); comme précédemment, lorsque le groupe Y placé en  $\alpha$  de la double liaison est un bon ou un assez bon groupe partant, on n'isole pas C, mais le produit D résultant d'une substitution  $S_N2'$  du groupe Y par un groupe R:  $HOCH_2-C(R)=CH-CH(R)-CH=CH_2$  (D).

(b) En série crotylique, la réaction a lieu avec transposition allylique totale au niveau de l'organométallique.

La réaction d'addition observée ici sur une liaison acétylénique substituée peut se justifier, comme pour l'addition facile des zinciques allyliques à la triple liaison d'alcools  $\alpha$ -acétyléniques  $R'C\equiv CCH_2OH$  [15,16], par l'assistance très efficace, exercée par le groupement fonctionnel métallé:



Nous avons donc pu observer une réaction d'addition entre les énynes  $\alpha, \alpha'$ -bifonctionnels et les zinciques allyliques, mais uniquement sur la triple liaison, sans qu'il soit possible de déceler un autre type d'addition, ce qui montre une fois de plus que les zinciques ne s'additionnent jamais au système butadiénique des énynes conjugués [7-12].

### Conclusion

Les réactions étudiées nous ont permis de mettre en évidence un comportement caractéristique de chaque type d'organométalliques (lithiens, magnésiens et zinciques) vis à vis des énynes conjugués  $\alpha, \alpha'$ -bifonctionnels possédant un groupe alcool en  $\alpha$  de la triple liaison: les lithiens conduisent principalement aux allènes  $\alpha, \beta'$ -bifonctionnels résultant de l'addition 1,4 sur le système conjugué; les magnésiens conduisent à la fois aux allènes  $\beta$ -fonctionnels résultant d'une addition 1,4 suivie de la substitution du groupe OH et aux diènes non conjugués fonctionnels résultant d'une addition sur la triple liaison suivie d'une substitution  $S_{N2'}$  du groupement Y; les zinciques conduisent aux produits (ou à leurs dérivés) résultant uniquement de l'addition sur la triple liaison dans les deux sens d'addition possibles.

### Partie expérimentale

#### *Enynes conjugués*

$HOCH_2C \equiv CCH=CHCH_2OH$ . Produit préparé selon réf. 3, Eb. 127-128°C/0.1 mmHg, Rdt. 35%.

$HOCH_2C \equiv CCH=CHCH_2OCH_3$ . Produit préparé selon réf. 4a, b, c, Eb. 130°C/17 mmHg, Rdt. 40%.

$HOCH_2C \equiv CCH=CHCH_2N(CH_3)_2$ . Produit préparé selon réf. 4a, c, 5-7, Eb. 109°C/0.5 mmHg. Rdt. 30%.

#### *Préparation des organométalliques*

Pour la préparation des organométalliques, voir les références suivantes:  $CH_2=CH-CH_2Li$  [17],  $C_4H_9Li$ , pentane [18],  $C_4H_9Li$ , éther [19],  $CH_3CH=CHCH_2Li$  [17,20],  $CH_2=CHCH_2MgBr$  [21],  $CH_3CH=CHCH_2MgBr$  [21],  $CH_2=CHCH_2ZnBr$  [22],  $CH_3CH=CHCH_2ZnBr$  [22].

#### *Mode opératoire général pour la réaction entre un ényne et un organométallique*

Le mode opératoire utilisé est le même que celui employé dans les travaux précédents [1,2]; les conditions d'analyse des produits obtenus sont également les mêmes [1,2].

#### *Produits obtenus*

##### *Allènes $\alpha, \beta'$ -bifonctionnels (A)*

$HOCH_2CH=C=CHCH(CH_2CH=CH_2)CH_2OH$ . Produit se décomposant à la distillation. Eb. 125-130°C/0.1 mmHg. IR ( $cm^{-1}$ ): 3400F (OH); 3080m, 1640m, 990F, 910F ( $CH=CH_2$ ); 1960F, 870m ( $CH=C=CH$ ).

$HOCH_2CH=C=CHCH(CH_2CH=CH_2)CH_2OCH_3$ . Eb. 81-82°C/0.05 mmHg;

$n_D^{20} = 1.4941$ . IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3350F (OH); 3080m, 1640m, 995F, 915F ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 1950F, 855m ( $\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$ ); 1100–1150F (C–O–C). RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$ (ppm)): 1.95–2.50 (m, 3,  $\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$ ); 3.15–3.40 (m, 5,  $\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ); 3.65 (s, 1, OH); 3.90–4.20 (m, 2,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ); 4.80–6.20 (m, 5,  $\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$ ,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ). Analyse. Trouvée: C, 71.34; H, 9.62.  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$  calc.: C, 71.39; H, 9.59%.

$\text{HOCH}_2\text{CH}=\text{C}=\text{CHCH}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{CH}_2\text{OCH}_3$ . Eb.  $106^\circ\text{C}/0.1$  mmHg, IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3400F (OH); 1960F, 870m ( $\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$ ); 1100–1150F (C–O–C). RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$ (ppm)): 0.85–0.95 (m, 3,  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3$ ); 1.25–1.45 (m, 6,  $(\text{CH}_2)_3$ ); 2.0–2.50 (m, 1,  $\text{CH}-\text{C}=\text{C}$ ); 3.20–3.40 (m, 5,  $\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ); 3.80 (s, 1, OH); 3.90–4.20 (m, 2,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ); 4.80–5.20 (m, 2,  $\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$ ). Analyse. Trouvée: C, 71.75; H, 10.89.  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$  calc.: C, 71.70; H, 10.94%.

$\text{HOCH}_2\text{CH}=\text{C}=\text{CHCH}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{OCH}_3$ . Eb.  $99-100^\circ\text{C}/0.1$  mmHg.  $n_D^{20} = 1.4921$ . IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3400F (OH); 1960F, 870m ( $\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$ ); 3080m, 1640m, 995F, 910F ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 1100–1130F (C–O–C). RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$ (ppm)): 1.05 (2d, 3,  $\text{CH}_3$ ); 2.00–2.60 (m, 2,  $\text{CH}-\text{C}=\text{C}$ ); 3.10 (s, 1, OH); 3.20–3.40 (m, 5,  $\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ); 3.95 et 4.00 (2d, 2,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ); 4.70–6.10 (m, 5,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$ ). Analyse. Trouvée: C, 72.54; H, 9.93.  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$  calc.: C, 72.49; H, 9.96%.

$\text{HOCH}_2\text{CH}=\text{C}=\text{CHCH}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ . Eb.  $91^\circ\text{C}/0.1$  mmHg. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3400F (OH); 3080m, 1640m, 990F, 910F ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 1960F, 870m ( $\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$ ). RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$ (ppm)): 2.10–2.70 (m, 11,  $\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$ ); 3.50 (s, 1, OH); 3.90–4.20 (m, 2,  $\text{CH}_2\text{O}$ ); 4.70–6.20 (m, 5,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$ ). Analyse. Trouvée: C, 72.83; H, 10.53; N, 7.76.  $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{NO}$  calc.: C, 72.89; H, 10.56; N, 7.73%.

$\text{HOCH}_2\text{CH}=\text{C}=\text{CHCH}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ . Eb.  $90^\circ\text{C}/0.1$  mmHg. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3400F (OH); 3080m, 1640m, 990F, 910F ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 1960F, 870m ( $\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$ ). RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$ (ppm)): 1.0 (2d, 3,  $\text{CH}_3$ ); 2.05–2.70 (m, 10,  $\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{CH}-\text{C}=\text{C}$ ); 3.80–4.25 (m, 3,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ); 4.75–6.15 (m, 5,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$ ). Analyse. Trouvée: C, 73.85; H, 10.81; N, 7.14.  $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{NO}$  calc.: C, 73.80; H, 10.84; N, 7.17%.

#### Allènes $\beta$ -fonctionnels (B)

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}=\text{CHCH}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{OH}$ . Produit décrit dans réf. 2.

$\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}=\text{CHCH}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{OH}$ . Produit décrit dans réf. 2.

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}=\text{CHCH}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{OCH}_3$ . Produit décrit dans réf. 2.

$\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}=\text{CHCH}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{CH}_2\text{OCH}_3$ . Produit décrit dans réf. 2.

$\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}=\text{CHCH}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{OCH}_3$ . Produit décrit dans réf. 2.

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}=\text{CHCH}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ . Produit décrit dans réf. 2.

$\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}=\text{CHCH}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ . Produit décrit dans réf. 2.

*Diènes conjugués  $\alpha,\alpha'$ -bifonctionnels (C)*

$HOCH_2C(CH_2CH=CH_2)=CHCH=CHCH_2N(CH_3)_2$ . Eb. 109–110°C/0.5 mmHg. IR ( $cm^{-1}$ ): 3400F (OH); 3080m, 1635m, 990F, 910F (CH=CH<sub>2</sub>); 960F (CH=CH E). RMN (CCl<sub>4</sub>,  $\delta$ (ppm)): 2.10 (s, 6, CH<sub>3</sub>N); 2.80–3.00 (m, 4, CH<sub>2</sub>N, CH<sub>2</sub>–C=C); 3.90 (s, 2, CH<sub>2</sub>O); 4.30 (s, 1, OH); 4.80–6.70 (m, 6, CH=CH<sub>2</sub>, C=CH–CH=CH). Analyse. Trouvée: C, 72.93; H, 10.58; N, 7.70. C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>NO calc.: C, 72.89; H, 10.56; N, 7.73%.

$HOCH_2C(CH(CH_3)CH=CH_2)=CHCH=CHCH_2N(CH_3)_2$ . Eb. 112°C/0.5 mmHg. IR ( $cm^{-1}$ ): 3400F (OH); 3080m, 1640m, 990F, 910F (CH=CH<sub>2</sub>); 960F (CH=CH E). RMN (CCl<sub>4</sub>,  $\delta$ (ppm)): 1.05 (2d, 3, CH<sub>3</sub>); 2.05 (s, 6, CH<sub>3</sub>N); 2.60–3.10 (m, 3, CH<sub>2</sub>N, CH–C=C); 3.90–4.20 (m, 3, CH<sub>2</sub>OH); 4.80–6.60 (m, 6, CH=CH<sub>2</sub>, C=CH–CH=CH). Analyse. Trouvée: C, 73.76; H, 10.87; N, 7.20. C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>NO calc.: C, 73.80; H, 10.84; N, 7.17%.

*Alcools  $\alpha,\delta$ -diéniques (D)*

$HOCH_2C(CH_2CH=CH_2)=CHCH(CH_2CH=CH_2)CH=CH_2$ . Produit isolé par CPG préparative sur colonne de 3 m, remplissage Carbowax, d'une fraction de distillation: Eb. 77–82°C/0.3 mmHg;  $n_D^{20} = 1.4892$ . IR ( $cm^{-1}$ ): 3350F (OH); 3080m, 1635m, 990F, 910F (CH=CH<sub>2</sub>); 840f (CH=C). RMN (CCl<sub>4</sub>,  $\delta$ (ppm)): 2.15 (t, 2, CH<sub>2</sub>–C=); 2.35 (s, 1, OH); 2.80 (d, 2, C=C–CH<sub>2</sub>–C=C); 2.70–3.30 (m, 1, CH); 3.90 (s, 2, CH<sub>2</sub>O); 4.70–6.15 (m, 10, CH=CH<sub>2</sub>, CH=C). Analyse. Trouvée: C, 80.80; H, 10.21. C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O calc.: C, 80.84; H, 10.18%.

$HOCH_2C(CH(CH_3)CH=CH_2)=CHCH(CH(CH_3)CH=CH_2)CH=CH_2$ . Produit isolé par CPG préparative sur colonne de 3 m, remplissage SE 30, d'une fraction de distillation: Eb. 86–88°C/0.2 mmHg;  $n_D^{20} = 1.4900$ . IR ( $cm^{-1}$ ): 3350F (OH); 3080m, 995F, 910F (CH=CH<sub>2</sub>); 840f (CH=C). RMN (CCl<sub>4</sub>,  $\delta$ (ppm)): 1.00, 1.10 et 1.15 (3d, 6, CH<sub>3</sub>); 2.20 (sext, 1, CH–C=C); 2.15 (s, 1, OH); 2.70–3.70 (m, 2, C=C–CH–C=C); 4.00 (s, 2, CH<sub>2</sub>O); 4.75–6.20 (m, 10, CH=CH<sub>2</sub>, CH=C). Analyse. Trouvée: C, 81.56; H, 10.70. C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O calc.: C, 81.50; H, 10.74%.

*Diènes conjugués  $\alpha,\alpha'$ -bifonctionnels (E)*

$HOCH_2CH=C(CH_2CH=CH_2)CH=CHCH_2OCH_3$ . Produit isolé par CPG préparative sur colonne de 3 m, remplissage SE 30, d'une fraction de distillation: Eb. 79–82°C/0.05 mmHg. IR ( $cm^{-1}$ ): 3400F (OH); 3080m, 1640m, 995F, 910F (CH=CH<sub>2</sub>); 1620m (CH=CH–C=CH); 965m (CH=CH E); 1100–1130F (C–O–C). RMN (CCl<sub>4</sub>,  $\delta$ (ppm)): 2.80 (1, s, OH); 3.05 (d, 2, C=C–CH<sub>2</sub>–C=C); 3.35 (s, 3, CH<sub>3</sub>O); 4.05 et 4.35 (2d, 4, CH<sub>2</sub>O); 4.95–7.00 (m, 6, CH=CH<sub>2</sub>, CH=C–CH=CH). Analyse. Trouvée: C, 71.45; H, 9.55. C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> calc.: C, 71.39; H, 9.59%.

$HOCH_2CH=C(CH(CH_3)CH=CH_2)CH=CHCH_2OCH_3$ . Produit isolé par CPG préparative sur colonne de 3 m, remplissage SE 30, d'une fraction de distillation: Eb. 82–85°C/0.05 mmHg. IR ( $cm^{-1}$ ): 3400F (OH); 3080m, 1640m, 995F, 910F (CH=CH<sub>2</sub>); 1620m (CH=CH–C=CH); 965m (CH=CH E); 1100–1150F (C–O–C). RMN (CCl<sub>4</sub>,  $\delta$ (ppm)): 1.05 (2d, 3, CH<sub>3</sub>); 2.70 (s, 1, OH); 2.75–3.25 (m, 1, CH); 3.35 (s, 3, CH<sub>3</sub>O); 4.0–4.40 (m, 4, CH<sub>2</sub>O); 5.00–6.90 (m, 6, CH=CH<sub>2</sub>, CH=C–CH=CH). Analyse. Trouvée: C, 72.54; H, 9.92. C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> calc.: C, 72.49; H, 9.96%.

$HOCH_2CH=C(CH_2CH=CH_2)CH=CHCH_2N(CH_3)_2$ . Produit isolé par CPG préparative sur colonne de 3 m, remplissage SE 30, d'une fraction de distillation:



Eb. 107–111°C/0.5 mmHg. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3400F (OH); 3080m, 1640m, 990F, 910F ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 1620m ( $\text{CH}=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}$ ); 960m ( $\text{CH}=\text{CH}$  E). RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$ (ppm)): 2.05 (s, 6,  $\text{CH}_3\text{N}$ ); 2.80–3.10 (m, 4,  $\text{CH}_2\text{N}$ ,  $\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$ ); 3.85 (s, 2,  $\text{CH}_2\text{O}$ ); 4.10 (s, 1, OH); 4.90–6.80 (m, 6,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}$ ). Analyse. Trouvée: C, 72.83; H, 10.60; N, 7.69.  $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{NO}$  calc.: C, 72.89; H, 10.56; N, 7.73%.

## Bibliographie

- 1 D. Mesnard, J.P. Charpentier et L. Miginiac, *J. Organometal. Chem.*, 214 (1981) 15.
- 2 D. Mesnard, J.P. Charpentier, et L. Miginiac, *J. Organometal. Chem.*, 214 (1981) 23.
- 3 J.P. Charpentier, D. Mesnard et L. Miginiac, *Org. Preps. Procs. Int.*, 1980, p. 213.
- 4 L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1971 (a) p. 63; (b) p. 173; (c) p. 69.
- 5 L.J. Haynes, I. Heilbron, E.R.H. Jones et F. Sondheimer, *J. Chem. Soc.*, (1947) 1583 et 1586.
- 6 H.B. Henbest, E.R.H. Jones et I.M.S. Walls, *J. Chem. Soc.*, (1950) 3646.
- 7 B. Mauze, G. Courtois et L. Miginiac, *J. Organometal. Chem.*, 72 (1974) 309.
- 8 D. Mesnard et L. Miginiac, *J. Organometal. Chem.*, 117 (1976) 99.
- 9 G. Courtois et L. Miginiac, *J. Organometal. Chem.*, 117 (1976) 201.
- 10 B. Mauze, *J. Organometal. Chem.*, 131 (1977) 321.
- 11 B. Mauze, *J. Organometal. Chem.*, 134 (1977) 1.
- 12 G. Courtois et L. Miginiac, *J. Organometal. Chem.*, 69 (1974) 1–44 et réf. incluses.
- 13 H.G. Richey Jr et F.W. von Rein, *J. Organometal. Chem.*, 20 (1969) P32.
- 14 H.G. Richey Jr et F.W. von Rein, *Tetrahedron Lett.*, (1971) 3777 et 3781.
- 15 F. Bernadou et L. Miginiac, *C.R. Acad. Sci. C* 280, (1975) 1473.
- 16 F. Bernadou, Thèse de Docteur-Ingénieur, A.O. CNRS 12334, Poitiers, 1976 et réf. incluses.
- 17 J.J. Eisch et A.M. Jacobs, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 2145.
- 18 H. Gilman, F.W. Moore et O. Baïne, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63 (1941) 2479.
- 19 A.C. Cope, K.H. Lee et H.E. Petree, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 2849.
- 20 Ph. Miginiac, *Bull. Soc. Chim. France*, (1968) 4156.
- 21 W.G. Young, J.F. Lane, A. Loshokoff et S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59 (1937) 2441.
- 22 M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. France*, (1962) 974.